

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年8月12日 (12.08.2004)

PCT

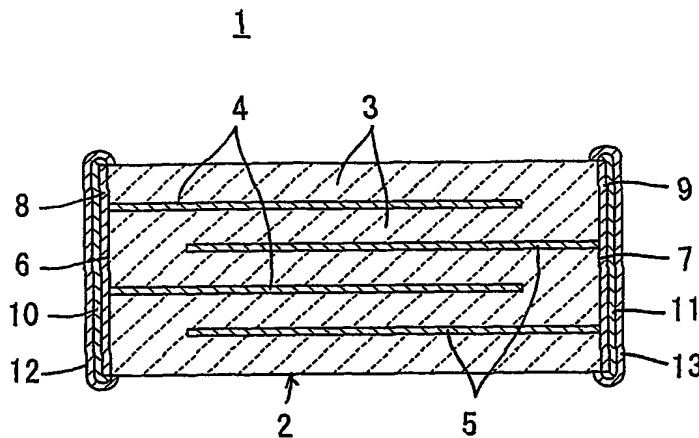
(10) 国際公開番号
WO 2004/067473 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/468 (74) 代理人: 小柴 雅昭 (KOSHIBA, Masaaki); 〒5430051 大阪府大阪市天王寺区四天王寺1丁目14番22号 日進ビル 小柴特許事務所 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000970
- (22) 国際出願日: 2004年1月30日 (30.01.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-023121 2003年1月31日 (31.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡松 俊宏 (OKAMATSU, Toshihiro) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 佐野 晴信 (SANO, Harunobu) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: DIELECTRIC CERAMIC, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND LAMINATE CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 誘電体セラミックおよびその製造方法ならびに積層セラミックコンデンサ



(57) Abstract: A dielectric ceramic obtained by providing a reaction product comprised of barium titanate double oxide represented by the formula $(Ba_{1-h-i-m}Ca_hSr_jGd_m)_k(Ti_{1-y-j-n}Zr_yHf_jMg_n)O_3$ in which $0.995 \leq k \leq 1.015$, $0 \leq h \leq 0.03$, $0 \leq i \leq 0.03$, $0.015 \leq m \leq 0.035$, $0 \leq y < 0.05$, $0 \leq j < 0.05$, $0 \leq (y+j) < 0.05$ and $0.015 \leq n \leq 0.035$; mixing less than 1.5 mol of Ma (Ba, etc.), less than 1.0 mol of Mb (Mn, etc.) and 0.5 to 2.0 mol of Mc (Si, etc.) with 100 mol of the reaction product; and firing the mixture. The obtained dielectric ceramic excels in moisture resistance; satisfies F characteristics of JIS and

Y5V characteristics of EIA standards; has a relative permittivity of 9000 or higher; and excels in reliability at high temperature.

(57) 要約: $(Ba_{1-h-i-m}Ca_hSr_jGd_m)_k(Ti_{1-y-j-n}Zr_yHf_jMg_n)O_3$ で表わされ、 $0.995 \leq k \leq 1.015$ 、 $0 \leq h \leq 0.03$ 、 $0 \leq i \leq 0.03$ 、 $0.015 \leq m \leq 0.035$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq j < 0.05$ 、 $0 \leq (y+j) < 0.05$ および $0.015 \leq n \leq 0.035$ を満足する、チタン酸バリウム系複合酸化物からなる反応物を得、この反応物100モルに対して、Ma (Ba等)を1.5モル未満、Mb (Mn等)を1.0モル未満、Mc (Si等)を0.5モル以上かつ2.0モル以下それぞれ混合し、この混合物を焼成することによって、誘電体セラミックを得る。この誘電体セラミックは、耐湿性が良好で、JIS規格のF特性およびEIA規格のY5V特性を満足し、比誘電率が9000以上であり、高温での信頼性に優れている。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

誘電体セラミックおよびその製造方法ならびに積層セラミックコンデンサ

5 技術分野

この発明は、誘電体セラミックおよびその製造方法ならびにこの誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサに関するもので、特に、誘電体セラミックの誘電率を高めることができるとともに、これをもって構成された積層セラミックコンデンサにおける誘電体セラミック層の誘電率の温度特性を良好にし、かつ信頼性の向上を図ることができるようにするための改良に関するものである。

背景技術

積層セラミックコンデンサは、以下のようにして製造されるのが一般的である。

まず、その表面に、所望のパターンをもって内部電極となる導電材料を付与した、誘電体セラミック原料粉末を含むセラミックグリーンシートが用意される。誘電体セラミックとしては、たとえば、 BaTiO_3 を主成分とするものが用いられる。

次に、上述した導電材料を付与したセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートが積層され、熱圧着され、それによって一体化された生の積層体が作製される。

次に、この生の積層体は焼成され、それによって、焼結後の積層体が得られる。この積層体の内部には、上述した導電材料をもって構成された内部電極が形成されている。

次いで、積層体の外表面上に、内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように、外部電極が形成される。外部電極は、たとえば、導電性金属粉末およびガラスフリットを含む導電性ペーストを積層体の外表面上に付与し、焼き付けることによって形成される。

このようにして、積層コンデンサが完成される。

上述した内部電極のための導電材料として、近年、積層セラミックコンデンサの製造コストをできるだけ低くするため、たとえばニッケルまたは銅のような比較的安価な卑金属を用いることが多くなっている。卑金属をもって内部電極を形成した積層セラミックコンデンサを製造しようとする場合、焼成時における卑金属の酸化を防止するため、中性

または還元性雰囲気中での焼成を適用しなければならない。

しかしながら、中性または還元性雰囲気下での焼成によれば、たとえばチタン酸バリウムからなるセラミックは、通常、著しく還元されて半導体化してしまうという問題がある。

この問題を解決するため、誘電体セラミック材料の非還元化について、種々の技術が提案されている（たとえば、特開平8-8137号公報、特開2001-97772号公報、特開2001-97773号公報、特開平5-217793号公報、特開平5-217794号公報、特開平4-25005号公報、および特開平11-278930号公報参照）。このような誘電体セラミック材料の非還元化技術により、ニッケルなどを内部電極材料として用いた積層セラミックコンデンサの製造が可能になっている。

- 10 近年における電子回路の高密度化への進展は著しい。そのため、このような電子回路において用いられる積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化に対する要求が非常に高まっている。また、積層セラミックコンデンサが、高速で動作するマイクロプロセッサでの電源を分離または緩衝するために用いられることがあり、この場合には、高速動作中において、活性電子素子は多量の熱を発生するため、マイクロプロセッサのまわりで使用
- 15 される積層セラミックコンデンサにあつては、高温での信頼性に優れていることが要求される。

このようなことから、積層セラミックコンデンサに備える誘電体セラミック層が薄層化されても、誘電損失が低く、電気絶縁性が高く、信頼性に優れた、誘電体セラミック材料の実現が望まれる。

- 20 しかしながら、特開平8-8137号公報、特開2001-97772号公報、および特開2001-97773号公報に記載される誘電体セラミック材料は、高い比誘電率が得られるものの、セラミック中の結晶粒が大きくなり、誘電体セラミック層の厚みが3 μ m以下というように薄層化されると、1つの誘電体セラミック層中に存在する結晶粒の数が少なくなり、信頼性が低下するという欠点がある。

- 25 特開平5-217793号公報、特開平5-217794号公報、および特開平4-25005号公報に記載される誘電体セラミック材料は、焼結助剤としてBa-Si-LiまたはBa-Si-Bを用いているため、焼成条件による特性のばらつきが大きくなり、また、高温高湿中における信頼性が低下するという欠点がある。

特開平11-278930号公報に記載される誘電体セラミック材料では、添加される

希土類元素を主に結晶粒界に存在させて高温負荷試験での信頼性を向上させ、さらに、高い比誘電率が得られるようにしている。しかしながら、この特開平11-278930号公報に記載される誘電体セラミック材料では、特開平8-8137号公報、特開2001-97772号公報、および特開2001-97773号公報に記載のものと同様、セラミック中の結晶粒が大きくなり、誘電体セラミック層の厚みが3 μm 以下というように薄層化されると、1つの誘電体セラミック層中に存在する結晶粒の数が少なくなり、信頼性が低下するという欠点がある。

そこで、この発明の目的は、上述の欠点を解消しながら、前述した要望を満たし得る、誘電体セラミックおよびその製造方法を提供しようとするものである。

10 この発明の他の目的は、上述の誘電体セラミックを用いて構成された積層セラミックコンデンサを提供しようとするものである。

発明の開示

本件発明者は、チタン酸バリウム系複合酸化物を構成するBaの一部を希土類元素としてのGdで置換し、これを主に結晶粒内に固溶させることにより、積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層の厚みが3 μm 以下というように薄層化されても、高温負荷中における信頼性が向上することを見出し、この発明をなすに至ったものである。

前述した技術的課題を解決するため、この発明に係る誘電体セラミックは、一般式：

(Ba_{1-h-i-m}Ca_nSr_iGd_m)_k(Ti_{1-y-j-n}Zr_yHf_jMg_n)O₃で表わされ、かつ、0.995 ≤ k ≤ 1.015、0 ≤ h ≤ 0.03、0 ≤ i ≤ 0.03、0.015 ≤ m ≤ 0.035、0 ≤ y < 0.05、0 ≤ j < 0.05、0 ≤ (y + j) < 0.05、および0.015 ≤ n ≤ 0.035の各関係を満足する、Baの一部をGdで置換しかつTiの一部をMgで置換したチタン酸バリウム系複合酸化物からなる、主成分と、Ma (Maは、Ba、SrおよびCaの少なくとも1種)、Mb (Mbは、MnおよびNiの少なくとも一方) およびMc (Mcは、SiまたはSiおよびTiの双方) を含むものであって、Maが主成分100モルに対して1.5モル未満 (ただし、0モルは含まない。)、Mbが主成分100モルに対して1.0モル未満 (ただし、0モルは含まない。)、Mcが主成分100モルに対して0.5モル以上かつ2.0モル以下それぞれ含んでいる、添加成分とを含むことを特徴としている。

ここで、この発明に係る誘電体セラミックにおいて、主成分が、一般式： $(Ba_{1-h-i-m}Ca_hSr_iGd_m)_k(Ti_{1-y-j-n}Zr_yHf_jMg_n)O_3$ で表わされること、すなわち、GdやMgが単に添加成分として含まれているのではなく、Gdについては、これによってBaの一部を置換し、主成分に固溶した状態で含まれ、Mgについては、これによってTiの一部を置換し、主成分に固溶した状態で含まれていることが重要である。
 5 なお、たとえば、 $BaTiO_3$ 系の仮焼物にGdやMgを単に添加したものを焼成すると、GdはBaサイトに十分に固溶しきれず、また、MgはTiサイトに十分に固溶しきれないことがわかっている。

この発明に係る誘電体セラミックにおいて、主成分100モルに対して、副成分として、
 10 R_2O_3 (Rは、Gdを除くランタノイド元素、YおよびScの少なくとも1種)を0.5モル以下さらに含むことが好ましい。

また、この発明に係る誘電体セラミックにおいて、主成分100モルに対して、 Al_2O_3 を1モル以下さらに含むことが好ましい。

この発明は、また、上述したような誘電体セラミックの製造方法にも向けられる。

15 この発明に係る誘電体セラミックの製造方法は、一般式： $(Ba_{1-h-i-m}Ca_hSr_iGd_m)_k(Ti_{1-y-j-n}Zr_yHf_jMg_n)O_3$ で表わされ、かつ、 $0.995 \leq k \leq 1.015$ 、 $0 \leq h \leq 0.03$ 、 $0 \leq i \leq 0.03$ 、 $0.015 \leq m \leq 0.035$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq j < 0.05$ 、 $0 \leq (y+j) < 0.05$ 、および $0.015 \leq n \leq 0.035$ の各関係を満足する、Baの一部をGdで置換しかつTiの一部をMgで置換したチタン酸バリウム系複合酸化物からなる、反応物を得る、第1の工程をまず備える。
 20

他方、Ma (Maは、Ba、SrおよびCaの少なくとも1種)、Mb (Mbは、MnおよびNiの少なくとも一方) およびMc (Mcは、SiまたはSiおよびTiの双方) を用意する工程が実施される。

25 次いで、第1の工程で得られた反応物に、第2の工程で用意された、Ma、MbおよびMcを、Maが上記反応物100モルに対して1.5モル未満(ただし、0モルは含まない。)、Mbが上記反応物100モルに対して1.0モル未満(ただし、0モルは含まない。)、Mcが上記反応物100モルに対して0.5モル以上かつ2.0モル以下とそれぞれなるように混合する、第3の工程が実施される。

次いで、第3の工程で得られた混合物を焼成する、第4の工程が実施される。

この発明に係る誘電体セラミックの製造方法は、上記第3の工程において、反応物100モルに対して、副成分として、 R_2O_3 （Rは、Gdを除くランタノイド元素、YおよびScの少なくとも1種）が0.5モル以下さらに混合されることが好ましい。

- 5 また、この発明に係る誘電体セラミックの製造方法は、上記第3の工程において、反応物100モルに対して、 Al_2O_3 が1モル以下さらに混合されることが好ましい。

この発明は、さらに、複数の積層された誘電体セラミック層および複数の誘電体セラミック層間の特定の界面に沿いかつ積層方向に重なり合った状態で形成された複数の内部電極を含む、積層体と、内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように積層体の外表面
10 上に形成された外部電極とを備える、積層セラミックコンデンサにも向けられる。

この発明に係る積層セラミックコンデンサは、上記誘電体セラミック層が、前述したようなこの発明に係る誘電体セラミックからなり、かつ、内部電極が、卑金属を主成分として含むことを特徴としている。

以上のように、この発明に係る誘電体セラミックによれば、これを用いて積層セラミックコンデンサに備える誘電体セラミック層を構成したとき、焼結安定性が良好であるため耐湿性が向上し、JIS規格で規定されるF特性およびEIA規格で規定されるY5V特性を満足し、比誘電率が9000以上であり、積層セラミックコンデンサを広い温度範囲で用いることができるようになる。

また、誘電体セラミック層が薄層化されても、耐湿性および高温での信頼性に優れているので、薄層化による積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化が可能となり、また、低格電圧を下げる必要がない。したがって、誘電体セラミック層の厚みをたとえば3
20 μm 以下と薄層化しても、積層セラミックコンデンサにおいて、実用的に十分な特性を与えることができる。

また、この発明に係る誘電体セラミックは、中性または還元性雰囲気中で焼成されても、
25 半導体化せず、高い比抵抗を与えることができるので、これを用いて積層セラミックコンデンサを構成すると、内部電極に含まれる導電成分として、卑金属を問題なく用いることができ、その結果、積層セラミックコンデンサのコストダウンを図ることができる。

この発明に係る誘電体セラミックにおいて、主成分100モルに対して、副成分として、 R_2O_3 （Rは、Gdを除くランタノイド元素、YおよびScの少なくとも1種）を0.

5モル以下さらに含むようにされると、高温負荷寿命のさらなる向上および／または焼結性のさらなる向上を図ることができる。

また、この発明に係る誘電体セラミックにおいて、主成分100モルに対して、 Al_2O_3 を1モル以下さらに含むようにされると、焼結性のさらなる向上を図ることができる。

- 5 この発明に係る誘電体セラミックの製造方法によれば、Baの一部をGdで置換しかつTiの一部をMgで置換したチタン酸バリウム系複合酸化物からなる、反応物を得るようにし、この反応物に対して、必要な添加成分を混合するようにしているので、主成分において、Baの一部をGdで置換しかつTiの一部をMgで置換したチタン酸バリウム系複合酸化物を構成する誘電体セラミックを容易かつ確実に得ることができる。

10

図面の簡単な説明

図1は、この発明に係る誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

15 発明を実施するための最良の形態

- 図1を参照して、積層セラミックコンデンサ1は、全体として直方体形状の積層体2を備えている。積層体2は、積層された複数の誘電体セラミック層3と、複数の誘電体セラミック層3間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成される複数の内部電極4および5とをもって構成される。内部電極4および5は、積層体2の外表面にまで到達するように形成されるが、積層体2の一方の端面6にまで引き出される内部電極4と他方の端面7にまで引き出される内部電極5とが、積層体2の内部において交互に配置されている。

- 積層体2の外表面上であって、端面6および7上には、導電性ペーストを付与し、次いで焼き付けることによって、外部電極8および9がそれぞれ形成されている。外部電極8および9上には、必要に応じて、ニッケル、銅、ニッケル－銅合金などからなる第1のめつき層10および11がそれぞれ形成され、さらにその上には、半田、錫などからなる第2のめつき層12および13がそれぞれ形成される。

- 25 このようにして、積層セラミックコンデンサ1において、複数の内部電極4および5は、積層体2の積層方向に互いに重なり合った状態で形成され、それによって、隣り合う内部電極4および5間で静電容量を形成する。また、内部電極4と外部電極8とが電氣的に接

続されるとともに、内部電極5と外部電極9とが電氣的に接続され、それによって、これら外部電極8および9を介して、上述の静電容量が取り出される。

誘電体セラミック層3は、この発明の特徴となる、次のような誘電体セラミックから構成される。

- 5 すなわち、一般式： $(Ba_{1-h-i-m}Ca_nSr_iGd_m)_k(Ti_{1-y-j-n}Zr_yHf_jMg_n)O_3$ で表わされ、かつ、 $0.995 \leq k \leq 1.015$ 、 $0 \leq h \leq 0.03$ 、 $0 \leq i \leq 0.03$ 、 $0.015 \leq m \leq 0.035$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq j < 0.05$ 、 $0 \leq (y+j) < 0.05$ 、および $0.015 \leq n \leq 0.035$ の各関係を満足する、Baの一部をGdで置換しかつTiの一部をMgで置換したチタン酸バリウム系複合酸化物
- 10 からなる、主成分と、Ma (Maは、Ba、SrおよびCaの少なくとも1種)、Mb (Mbは、MnおよびNiの少なくとも一方) およびMc (Mcは、SiまたはSiおよびTiの双方) を含むものであって、Maが主成分100モルに対して1.5モル未満 (ただし、0モルは含まない。)、Mbが主成分100モルに対して1.0モル未満 (ただし、0モルは含まない。)、Mcが主成分100モルに対して0.5モル以上かつ2.0モル以下それぞれ含んでいる、添加成分とを含む、誘電体セラミックから誘電体セラミック層3が構成される。
- 15

上述のような誘電体セラミックを用いて誘電体セラミック層3を構成すれば、焼結安定性による耐湿性が向上し、JIS規格で規定されるF特性およびEIA規格で規定されるY5V特性を満足し、比誘電率 ϵ が9000以上で、高温高電圧下における絶縁抵抗の加速寿命が長くなり、薄層化しても、信頼性に優れた、小型かつ大容量の積層セラミックコンデンサ1を実現することができる。また、この誘電体セラミックは、中性または還元性雰囲気中での焼成が可能であるので、ニッケル、ニッケル合金、銅または銅合金などの卑金属を内部電極4および5の材料として用いることが可能になる。なお、内部電極4および5を構成する金属材料にセラミック粉末を少量添加することも可能である。

20

- 25 誘電体セラミック層3を構成する誘電体セラミックは、上述の主成分100モルに対して、副成分として、 R_2O_3 (Rは、Gdを除くランタノイド元素、YおよびScの少なくとも1種) を0.5モル以下さらに含むことが好ましい。これによって、高温負荷寿命のさらなる向上や焼結性のさらなる向上を図ることができる。

また、誘電体セラミック層3を構成する誘電体セラミックは、主成分100モルに対し

て、 Al_2O_3 を1モル以下さらに含むことが好ましい。これによって、焼結性のさらなる向上を図ることができる。

外部電極8および9の組成は特に限定されるものではない。外部電極8および9は、たとえば、銀、パラジウム、銀-パラジウム合金、銅、銅合金などの種々の導電性金属粉末の焼結体から構成されたり、これら導電性金属粉末に、 $B_2O_3-Li_2O-SiO_2$ - BaO 系、 $B_2O_3-SiO_2-BaO$ 系、 Li_2O-SiO_2-BaO 系、 $B_2O_3-SiO_2-ZnO$ 系などのガラスフリットを配合した焼結体によって構成されたりすることができる。また、少量であれば、導電性金属粉末およびガラスフリットとともに、セラミック粉末が添加されてもよい。

次に、図1に示した積層セラミックコンデンサ1の製造方法を説明しながら、この発明に係る誘電体セラミックの製造方法の実施形態について説明する。

まず、誘電体セラミック層3を構成する誘電体セラミックの原料粉末が用意される。この原料粉末は、以下のようにして作製されることが好ましい。

すなわち、一般式： $(Ba_{1-h-i-m}Ca_hSr_iGd_m)_k(Ti_{1-y-j-n}Zr_yHf_jMg_n)O_3$ で表わされ、かつ、 $0.995 \leq k \leq 1.015$ 、 $0 \leq h \leq 0.03$ 、 $0 \leq i \leq 0.03$ 、 $0.015 \leq m \leq 0.035$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq j < 0.05$ 、 $0 \leq (y+j) < 0.05$ 、および $0.015 \leq n \leq 0.035$ の各関係を満足する、 Ba の一部を Gd で置換しかつ Ti の一部を Mg で置換したチタン酸バリウム系複合酸化物からなる、反応物を得る工程が実施される。

より具体的には、反応物を得るため、上記一般式に含まれる元素をそれぞれ含む化合物、たとえば、 $BaCO_3$ 、 TiO_2 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Gd_2O_3 および MgO の各粉末を、上記組成比を与えるように混合し、大気中において仮焼し、次いで粉碎することが行なわれる。

なお、上記反応物を得るため、上記一般式に含まれる元素をそれぞれ含む化合物としては、上記のような炭酸塩または酸化物以外の化合物が用いられてもよい。また、反応物を得るための合成方法としては、上述のような仮焼法以外に、アルコキシド法、共沈法または水熱合成法等が適用されてもよい。

他方、 Ma (Ma は、 Ba 、 Sr および Ca の少なくとも1種)、 Mb (Mb は、 Mn および Ni の少なくとも一方) および Mc (Mc は、 Si または Si および Ti の双方)

が用意される。より具体的には、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 MnO 、 NiO 、 TiO_2 および SiO_2 の各粉末が用意される。

次に、前述の反応物に、上記 Ma 、 Mb および Mc を、 Ma が反応物 100 モルに対して 1.5 モル未満（ただし、0 モルは含まない。）、 Mb が反応物 100 モルに対して 1.5
5 0 モル未満（ただし、0 モルは含まない。）、 Mc が反応物 100 モルに対して 0.5 モル以上かつ 2.0 モル以下とそれぞれなるように混合される。この混合物が誘電体セラミックの原料粉末とされる。

上述の混合工程で添加される Ma 、 Mb および Mc は、各々の化合物粉末をそれぞれ別々に添加しても、あるいは、各々の化合物の少なくとも 2 種を予め反応させて複合酸化物粉末の状態にしてから添加してもよい。後者の場合、反応のために、大気中での仮焼法
10 物粉末の状態にしてから添加してもよい。後者の場合、反応のために、大気中での仮焼法を適用したり、アルコキシド法、共沈法または水熱合成法等を適用したりすることができる。

このようにして原料粉末を作製すれば、前述したような条件を満足する誘電体セラミックを得ることが容易である。

15 前述の混合工程において、反応物 100 モルに対して、副成分として、 R_2O_3 (R は、 Gd を除くランタノイド元素、 Y および Sc の少なくとも 1 種) が 0.5 モル以下さらに混合されてもよい。また、混合工程において、反応物 100 モルに対して、 Al_2O_3 が 1 モル以下さらに混合されてもよい。

なお、主成分としての反応物粉末に、不純物として存在し得る、 Na_2O 、 K_2O 等のアルカリ金属酸化物については、その含有量が電気的特性に比較的大きく影響することが確認されている。しかしながら、このように不純物として存在し得るアルカリ金属酸化物の含有量は、主成分としての $(Ba_{1-h-i-m}Ca_hSr_iGd_m)_k(Ti_{1-y-j-n}Zr_yHf_jMg_n)O_3$ において、0.02 重量%未満であれば、電気的特性を劣化
20 させないことも確認している。

25 次に、上述のようにして得られた誘電体セラミックのための原料粉末に、有機バインダおよび溶剤を添加し、混合することによって、スラリーが作製され、このスラリーを用いて、誘電体セラミック層 3 となるセラミックグリーンシートが成形される。

次いで、特定のセラミックグリーンシート上に、内部電極 4 または 5 となるべき導電性ペースト膜がたとえばスクリーン印刷によって形成される。この導電性ペースト膜は、ニ

ッケル、ニッケル合金、銅または銅合金のような卑金属を導電成分として含んでいる。なお、内部電極4および5は、スクリーン印刷法のような印刷法によるほか、たとえば、蒸着法、めっき法などによって形成されてもよい。

次いで、上述のように導電性ペースト膜を形成した複数のセラミックグリーンシートが積層されるとともに、これらセラミックグリーンシートを挟むように、導電性ペースト膜が形成されないセラミックグリーンシートが積層され、圧着された後、必要に応じてカットされることによって、積層体2となるべき生の積層体が得られる。この生の積層体において、導電性ペースト膜は、その端縁をいずれかの端面に露出させている。

次いで、生の積層体は、還元性雰囲気中において焼成される。これによって、図1に示すような焼結後の積層体2が得られ、積層体2において、前述のセラミックグリーンシートが誘電体セラミックからなる誘電体セラミック層3を構成し、導電性ペースト膜が内部電極4または5を構成する。

上述の誘電体セラミック層3を構成する誘電体セラミックは、その平均結晶粒径が、好ましくは $2.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下とされる。

次いで、内部電極4および5の露出した各端縁にそれぞれ電氣的に接続されるように、積層体2の端面6および7上に、それぞれ、外部電極8および9が導電性ペーストの焼付けによって形成される。

外部電極8および9は、通常、上述のように、導電性ペーストを、焼成後の積層体2の外表面上に塗布し、焼き付けることによって形成されるが、焼成前の生の積層体の外表面上に塗布し、積層体2を得るための焼成と同時に焼き付けることによって形成されてもよい。

その後、必要に応じて、外部電極8および9上に、ニッケル、銅などのめっきを施し、第1のめっき層10および11を形成する。そして、この第1のめっき層10および11上に、半田、錫などのめっきを施し、第2のめっき層12および13を形成する。

以上のようにして、積層セラミックコンデンサ1が完成される。

次に、この発明を、実験例に基づいてより具体的に説明する。この実験例には、この発明の範囲または好ましい範囲の限定の根拠を示す意義もある。

(実験例1)

誘電体セラミックの出発原料として、各々純度99.8%以上の BaCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Gd_2O_3 、 MgCO_3 、 MnO 、 NiO および SiO_2 の各粉末を準備した。

次に、 $(\text{Ba}_{1-h-i-m}\text{Ca}_h\text{Sr}_i\text{Gd}_m)_k(\text{Ti}_{1-y-j-n}\text{Zr}_y\text{Hf}_j\text{Mg}_n)$

- 5 O_3 で示される第1反応物を得るため、上記出発原料の特定のを、表1および表2の「第1反応物」の欄に示した組成をもって混合し、大気中において仮焼し、粉碎した。

他方、Ma (Ba、SrおよびCaの少なくとも1種)、Mb (MnおよびNiの少なくとも一方) およびMc (SiまたはSiおよびTiの双方) を含む第2反応物を得るため、上記出発原料の特定のを、表1および表2の「第2反応物」に示した組成をもつ

- 10 て混合し、大気中において仮焼し、粉碎した。

なお、表1および表2の「第2反応物」の欄には、Ma、MbおよびMcの各々として用いられた元素およびモル比が「モル比/元素」の表示方法によって示されている。このモル比は、Ma、MbおよびMc相互間でのモル比を示すとともに、第1反応物100モルに対するモル比を示すものである。

表 1

試料 番号	第1反応物							第2反応物		
		Ca	Sr	Zr	Hf	Gd	Mg	Ma	Mb	Mc
	k	h	i	y	j	m	n	モル比/元素	モル比/元素	モル比/元素
1-1	0.995	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.4/Ba	0.5/Mn	0.8/Si
1-2	1.015	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.2/Ba 0.1/Ca	0.3/Mn	1.0/Si 0.4/Ti
1-3	1.000	0.03	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.8/Ba	0.3/Mn 0.1/Ni	1.2/Si
1-4	1.000	0.00	0.03	0.03	0.00	0.025	0.025	0.8/Ba	0.3/Mn	0.9/Si
1-5	1.000	0.00	0.00	0.04	0.00	0.025	0.025	0.8/Ba 0.6/Sr	0.4/Mn	1.0/Si
1-6	1.000	0.00	0.00	0.00	0.04	0.025	0.025	0.8/Ba	0.2/Mn 0.2/Ni	0.9/Si 0.1/Ti
1-7	1.000	0.00	0.00	0.02	0.02	0.025	0.025	0.8/Ba	0.2/Mn 0.2/Ni	0.9/Si 0.1/Ti
1-8	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.015	0.025	0.8/Ba	0.6/Mn	0.8/Si
1-9	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.035	0.025	0.4/Ba	0.4/Mn	1.3/Si 0.2/Ti
1-10	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.015	0.8/Ba	0.6/Mn	0.7/Si
1-11	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.035	0.2/Ba	0.3/Mn	1.4/Si 0.1/Ti
1-12	0.997	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.1/Ba	0.3/Mn	0.7/Si
1-13	1.001	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.7/Ba 0.7/Ca	0.4/Mn	1.4/Si
1-14	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.8/Sr	0.3/Mn 0.1/Ni	1.0/Si
1-15	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.2/Ba	0.1/Mn	1.3/Si
1-16	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.8/Ba	0.9/Ni	0.7/Si 0.2/Ti
1-17	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.3/Ba	0.3/Mn 0.1/Ni	0.3/Si 0.2/Ti
1-18	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.8/Ba	0.6/Mn	2.0/Si

表 2

試料 番号	第1反応物							第2反応物		
		Ca	Sr	Zr	Hf	Gd	Mg	Ma	Mb	Mc
	k	h	i	y	j	m	n	モル比/元素	モル比/元素	モル比/元素
* 1-101	0.992	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.4/Ba	0.5/Mn	0.8/Si
* 1-102	1.018	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.2/Ba 0.1/Ca	0.3/Mn	1.0/Si 0.4/Ti
* 1-103	1.000	0.05	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.8/Ba	0.3/Mn 0.1/Ni	1.2/Si
* 1-104	1.000	0.00	0.05	0.03	0.00	0.025	0.025	0.8/Ba	0.3/Mn	0.9/Si
* 1-105	1.000	0.00	0.00	0.06	0.00	0.025	0.025	0.8/Ba 0.6/Sr	0.4/Mn	1.0/Si
* 1-106	1.000	0.00	0.00	0.00	0.06	0.025	0.025	0.8/Ba	0.2/Mn 0.2/Ni	0.9/Si 0.1/Ti
* 1-107	1.000	0.00	0.00	0.02	0.04	0.025	0.025	0.8/Ba	0.2/Mn 0.2/Ni	0.9/Si 0.1/Ti
* 1-108	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.012	0.025	0.8/Ba	0.6/Mn	0.8/Si
* 1-109	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.038	0.025	0.4/Ba	0.4/Mn	1.3/Si 0.2/Ti
* 1-110	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.012	0.8/Ba	0.6/Mn	0.7/Si
* 1-111	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.038	0.2/Ba	0.3/Mn	1.4/Si 0.1/Ti
* 1-112	0.995	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.0	0.3/Mn	0.7/Si
* 1-113	1.002	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.9/Ba 0.8/Ca	0.4/Mn	1.4/Si
* 1-114	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.2/Ba	0.0	1.3/Si
* 1-115	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.8/Ba	1.2/Ni	0.7/Si 0.2/Ti
* 1-116	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.3/Ba	0.3/Mn 0.1/Ni	0.2/Si 0.1/Ti
* 1-117	1.000	0.00	0.00	0.03	0.00	0.025	0.025	0.8/Ba	0.6/Mn	2.2/Si

次に、第1反応物100モルに対して、第2反応物を、表1および表2に示したモル比
5 となるように混合し、得られた混合物を各試料に係る誘電体セラミック原料粉末とした。

次に、表1および表2に示した各誘電体セラミック原料粉末に、ポリビニルブチラール
系バインダおよびエタノール等の有機溶剤を加えて、ボールミルにより湿式混合し、セラ
ミックスラリーを作製した。

次に、セラミックスラリーを、ドクターブレード法によって、シート状に成形し、焼
10 成後の厚みが3 μ mとなる矩形のセラミックグリーンシートを得た。

次に、セラミックグリーンシート上に、ニッケルを主体とする導電性ペーストを印刷し、

内部電極となるべき導電性ペースト膜を形成した。

次に、複数枚のセラミックグリーンシートを、上述の導電性ペースト膜の引き出されている側が互い違いになるように積層し、生の積層体を得た。

次に、生の積層体を、窒素雰囲気中において、350℃の温度に加熱し、バインダを燃
5 焼させた後、酸素分圧 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ MPaの $H_2 - N_2 - H_2O$ ガスからなる還元
性雰囲気中において、表3および表4に示す各温度で2時間焼成し、焼結した積層体を得
た。

次に、焼結された積層体の両端面上に、 $B_2O_3 - Li_2O - SiO_2 - BaO$ 系の
ガラスフリットを含有するとともに銀を導電成分とする導電性ペーストを塗布し、窒素雰
10 囲気中において、600℃の温度で焼き付け、内部電極と電氣的に接続された外部電極を
形成した。

このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅が1.6mm、長
さが3.2mmおよび厚さが1.2mmであり、内部電極間に介在する誘電体セラミック
層の厚みは、3μmであった。また、有効誘電体セラミック層の数は100であり、1層
15 あたりの対向電極面積は2.1mm²であった。

これら得られた試料について、次のような評価を行なった。

まず、温度25℃において、1kHzおよび1V_{rms}の条件下で、比誘電率(ε)を求
めた。

また、温度20℃での静電容量を基準として、-25℃～+85℃の間におけるACが
20 1kHz、1V_{rms}での容量変化率が最小である値と最大である値とを測定することによ
って、F特性を満たすか否かを評価した。また、温度25℃での静電容量を基準として、
-30℃～+85℃の間におけるACが1kHz、1V_{rms}での容量変化率が最小である
値と最大である値とを求めることによって、Y5V特性を満たすか否かを評価した。

また、-25℃～+85℃の間におけるACが1kHz、25V_{rms}/mmでの静電容
25 量-温度曲線において、容量値がピークとなる温度を求めた。なお、AC電圧が高くなる
と、強誘電性を示す温度領域での見掛けの容量が大きくなり、ピークとなる温度が低温側
にずれてしまう。したがって、この測定では、ピーク温度がずれないほど十分に低電界で
ある25V_{rms}/mmを採用した。

また、高温負荷寿命試験を実施した。高温負荷寿命試験は、36個の試料について、温

度 150°Cにおいて、電界強度が 10 kV/mm となるように 30 V の電圧を印加して、その絶縁抵抗の経時変化を求めようとしたものである。なお、高温負荷寿命として、各試料の絶縁抵抗値が 200 k Ω 以下になったときの時間を寿命時間とし、その平均寿命時間を求めた。

- 5 また、各試料に係る積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層の断面を走査型電子顕微鏡を用いて写真撮影し、得られた写真から結晶粒径を求めた。そして、30 個以上の結晶を選択し、その結晶粒径の平均値を求めた。

以上の評価結果が表 3 および表 4 に示されている。

表 3

試料 番号	焼成温度 (°C)	比誘電率	F 特性	Y5V 特性	低電界で容量が ピークとなる温度 (°C)	高温負荷 平均寿命時間 (時間)	平均 結晶粒径 (μ m)
1-1	1200	10500	規格内	規格内	75	25	2.3
1-2	1230	9100	規格内	規格内	10	40	1.4
1-3	1220	9200	規格内	規格内	47	35	1.3
1-4	1240	9600	規格内	規格内	0	25	1.7
1-5	1220	9800	規格内	規格内	5	17	2.0
1-6	1230	9600	規格内	規格内	10	16	1.5
1-7	1220	9400	規格内	規格内	8	18	1.4
1-8	1210	10700	規格内	規格内	55	15	2.4
1-9	1240	9700	規格内	規格内	-5	38	1.6
1-10	1210	10600	規格内	規格内	59	27	2.2
1-11	1240	9200	規格内	規格内	-3	40	1.3
1-12	1200	11800	規格内	規格内	80	23	2.3
1-13	1240	9600	規格内	規格内	36	38	1.3
1-14	1230	10400	規格内	規格内	22	29	2.1
1-15	1230	10000	規格内	規格内	35	18	2.0
1-16	1230	9100	規格内	規格内	20	32	1.2
1-17	1250	9400	規格内	規格内	32	24	1.4
1-18	1190	11000	規格内	規格内	57	18	2.5

表 4

試料 番号	焼成温度 (°C)	比誘電率	F 特性	Y5V 特性	低電界で容量が ピークとなる温度 (°C)	高温負荷 平均寿命時間 (時間)	平均 結晶粒径 (μm)
* 1-101	1180	11500	規格内	規格内	85	6	2.8
* 1-102	1260	8400	規格内	規格内	0	48	1.3
* 1-103	1240	8000	規格内	規格内	53	28	1.2
* 1-104	1250	9000	規格内	規格内	-15	5	1.5
* 1-105	1230	9400	規格内	規格内	-17	2	2.0
* 1-106	1230	9300	規格内	規格内	-15	4	1.8
* 1-107	1230	9200	規格内	規格内	-13	4	1.4
* 1-108	1200	11400	規格外	規格外	63	6	2.5
* 1-109	1250	8800	規格内	規格内	-15	46	1.2
* 1-110	1210	11300	規格外	規格外	63	20	2.5
* 1-111	1250	8100	規格内	規格内	-13	42	0.9
* 1-112	1180	12600	規格外	規格外	90	2	3.0
* 1-113	1270	8600	規格内	規格内	40	43	1.1
* 1-114	1250	半導体化した					
* 1-115	1240	8900	規格内	規格内	15	38	1.2
* 1-116	1280	8200	規格内	規格内	17	22	1.0
* 1-117	1180	12000	規格外	規格外	65	2	3.5

5 表1ないし表4において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外の試料を示している。

この発明の範囲内にある試料1-1~1-18によれば、表1に示すように、 $0.995 \leq k \leq 1.015$ 、 $0 \leq h \leq 0.03$ 、 $0 \leq i \leq 0.03$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq j < 0.05$ 、 $0.015 \leq m \leq 0.035$ 、 $0.015 \leq n \leq 0.035$ 、および $0 \leq$

10 $(y + j) < 0.05$ の各関係を満足するとともに、Maが第1反応物100モルに対して1.5モル未満、Mbが第1反応物100モルに対して1.0モル未満、Mcが第1反応物100モルに対して0.5モル以上かつ2.0モル以下であるという各条件を満たしている。

15 その結果、試料1-1~1-18によれば、表3に示すように、1250°C以下の温度で焼成が可能であり、9000以上の比誘電率が得られ、F特性およびY5V特性がともに規格内にあり、高温負荷平均寿命時間が比較的長い。

これに対して、この発明の範囲外にある試料1-101では、表2に示すように、kの

値が0.995未満であるため、表4に示すように、高温負荷平均寿命時間が短い。また、この発明の範囲外にある試料1-102では、表2に示すように、 k の値が1.015を超えるので、表4に示すように、焼成温度が1250°Cを超え、また比誘電率が9000未満となっている。

- 5 この発明の範囲外にある試料1-103では、表2に示すように、 h の値が0.03を超えるため、表4に示すように、比誘電率が9000未満となっている。

この発明の範囲外にある試料1-104では、表2に示すように、 i の値が0.03を超えるため、表4に示すように、高温負荷平均寿命時間が短い。

- 10 この発明の範囲外にある試料1-105および1-106では、表2に示すように、 y および j の各値が0.05以上であり、また、この発明の範囲外にある試料1-107では、 $(y+j)$ の値が0.05以上である。その結果、これら試料1-105、1-106および1-107では、表4に示すように、高温負荷平均寿命時間が短い。

- 15 この発明の範囲外にある試料1-108では、表2に示すように、 m の値が0.015未満であるため、表4に示すように、 F 特性および $Y5V$ 特性が規格外となる。また、この発明の範囲外にある試料1-109では、表2に示すように、 m の値が0.035を超えるため、表4に示すように、比誘電率が9000未満となる。

- 20 この発明の範囲外にある試料1-110では、表2に示すように、 n の値が0.015未満であるため、表4に示すように、 F 特性および $Y5V$ 特性が規格外となる。この発明の範囲外にある試料1-111では、表2に示すように、 n の値が0.035を超えるため、表4に示すように、比誘電率が9000未満となる。

- 25 この発明の範囲外にある試料1-112では、表2に示すように、 Ma を含まないので、表4に示すように、 F 特性および $Y5V$ 特性が規格外となり、また、高温負荷平均寿命時間が短い。また、この発明の範囲外にある試料1-113では、表2に示すように、 Ma が1.5モルを超えて含有されるので、表4に示すように、焼成温度が1250°Cを超え、また、比誘電率が9000未満となる。

この発明の範囲外にある試料1-114では、表2に示すように、 Mb を含まないため、表4に示すように、焼結体が半導体化してしまう。また、この発明の範囲外にある試料1-115では、表2に示すように、 Mb が1.0モルを超えて含有されるので、表4に示すように、比誘電率が9000未満となる。

この発明の範囲外にある試料1-116では、表2に示すように、Mcが0.5モル未満しか含有されないため、表4に示すように、焼成温度が1250℃を超え、また、比誘電率が9000未満となる。また、この発明の範囲外にある試料1-117では、表2に示すように、Mcが2.0モルを超えて含有されるので、表4に示すように、F特性およびY5V特性が規格外となり、また、高温負荷平均寿命時間が短い。

(実験例2)

誘電体セラミックの出発原料として、各々純度99.8%以上のBaCO₃、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Gd₂O₃、MgCO₃、CaCO₃、SrCO₃、MnO、NiOおよびSiO₂の各粉末を準備するとともに、表5の「R₂O₃」の欄に示した元素をRとするR₂O₃の粉末を準備し、さらにAl₂O₃の粉末を準備した。

次に、(Ba_{0.97}Ca_{0.01}Gd_{0.02})_{0.999}(Ti_{0.95}Zr_{0.02}Hf_{0.01}Mg_{0.02})O₃で示される第1反応物を得るため、上記出発原料のうち、BaCO₃、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Gd₂O₃、MgCO₃およびCaCO₃を所定量ずつ混合し、大気中において仮焼し、粉碎した。

他方、Ma、MbおよびMcを含む第2反応物を得るため、上記出発原料のうち、BaCO₃、SrCO₃、MnO、NiO、SiO₂およびTiO₂を、第1反応物100モルに対するモル比で、Ba: Sr: Mn: Ni: Si: Tiが0.6: 0.1: 0.3: 0.1: 0.8: 0.2となるように混合し、大気中において仮焼し、粉碎した。

次に、第1反応物100モルに対して、上記モル比をもって第2反応物を配合するとともに、表5に示した元素を含むR₂O₃を表5に示したモル比をもって配合し、かつ、表5に示したモル比をもってAl₂O₃を配合し、これらの混合物を誘電体セラミック原料粉末とした。

以下、実験例1の場合と同様の方法により、積層セラミックコンデンサを作製し、同様の評価を行なった。この評価結果が表5に示されている。

表 5

試料 番号	R_2O_3	Al_2O_3	焼成 温度 (°C)	比誘 電率	F 特性	Y5V 特性	低電界で 容量が1 μ F となる時間 (°C)	高温負荷 平均寿命 時間 (時間)	平均 結晶粒径 (μ m)
	モル比/元素	モル比							
2-1	0.5/Sc	0.00	1240	9800	規格内	規格内	20	34	1.3
2-2	0.5/Y	0.00	1240	9600	規格内	規格内	20	32	1.3
2-3	0.5/La	0.00	1220	11000	規格内	規格内	55	15	2.4
2-4	0.5/Ce	0.00	1220	10800	規格内	規格内	55	18	2.4
2-5	0.5/Pr	0.00	1220	10600	規格内	規格内	50	20	2.2
2-6	0.5/Nd	0.00	1220	10600	規格内	規格内	50	20	2.0
2-7	0.5/Pm	0.00	1220	10400	規格内	規格内	45	23	2.0
2-8	0.5/Sm	0.00	1230	10200	規格内	規格内	45	25	1.7
2-9	0.5/Eu	0.00	1230	10200	規格内	規格内	40	28	1.7
2-10	0.5/Tb	0.00	1230	9800	規格内	規格内	30	30	1.3
2-11	0.5/Dy	0.00	1240	9700	規格内	規格内	25	32	1.3
2-12	0.5/Ho	0.00	1240	9500	規格内	規格内	20	34	1.3
2-13	0.5/Er	0.00	1250	9400	規格内	規格内	15	34	1.1
2-14	0.5/Tm	0.00	1250	9300	規格内	規格内	10	37	1.1
2-15	0.5/Yb	0.00	1250	9100	規格内	規格内	5	40	1.0
2-16	0.5/Lu	0.00	1250	9000	規格内	規格内	0	42	1.0
2-17	0.0	1.00	1200	12000	規格内	規格内	45	16	2.5
2-18	0.0	0.00	1250	10100	規格内	規格内	35	20	1.4

表5において、主成分としての第1反応物100モルに対して0.5モル以下の添加量
 5 をもって R_2O_3 を添加した試料2-1～2-16では、このような R_2O_3 を添加し
 ていない試料2-18に比べて、高温負荷寿命の向上および/または焼結性の向上を認め
 ることができる。

また、主成分としての第1反応物100モルに対して、1モル以下の Al_2O_3 を添
 加した試料2-17では、 Al_2O_3 を添加していない試料2-18と比較して、焼結
 10 性の向上を認めることができる。

(実験例3)

誘電体セラミックの出発原料として、各々純度99.8%以上の $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Gd_2O_3 、 $MgCO_3$ 、 MnO および SiO_2 の各粉末を
 準備した。

15 次に、これらの出発原料を用いて、次の試料3-1～3-5のような誘電体セラミック
 原料粉末を作製した。なお、これら試料3-1～3-5では、いずれも、 $Ba : Sr : G$

d : Ti : Zr : Mg : Mn : Si が、96.4 : 2 : 2 : 96 : 2 : 2 : 0.2 : 1.5 のモル比となるように設定した。

(1) 試料3-1

(Ba_{0.96}Sr_{0.02}Gd_{0.02}) (Ti_{0.96}Zr_{0.02}Mg_{0.02}) O₃ で示される第1反応物を得るため、上記出発原料のうち、BaCO₃、SrCO₃、Gd₂O₃、TiO₂、ZrO₂ およびMgCO₃ を所定量ずつ混合し、大気中において仮焼し、粉碎した。

他方、Ma、MbおよびMcを含む第2反応物を得るため、上記出発原料のうち、BaCO₃、MnOおよびSiO₂ を、第1反応物100モルに対して、Baが0.4モル、Mnが0.2モルおよびSiが1.5モルとなるように混合し、大気中において仮焼し、
10 粉碎した。

そして、第1反応物と第2反応物とを混合し、誘電体セラミック原料粉末とした。

(2) 試料3-2

上記試料3-1における第1反応物の場合と同様の作製方法により、(Ba_{0.96}Sr_{0.02}Gd_{0.02}) (Ti_{0.96}Zr_{0.02}Mg_{0.02}) O₃ で示される反応物を得た。

15 次に、上記反応物100モルに対して、Baが0.4モル、Mnが0.2モルおよびSiが1.5モルとなるように、出発原料としてのBaCO₃、MnOおよびSiO₂ の各々をそれぞれ混合し、誘電体セラミック原料粉末とした。

(3) 試料3-3

Ba : Sr : Gd : Ti : Zr : Mg : Mn : Si が96.4 : 2 : 2 : 96 : 2 : 2 : 0.2 : 1.5 のモル比となるように、出発原料の各々を所定量ずつ混合し、大気中において仮焼し、粉碎したものを、誘電体セラミック原料粉末とした。

(4) 試料3-4

(Ba_{0.98}Sr_{0.02}) (Ti_{0.98}Zr_{0.02}) O₃ で示される第1反応物を得るため、上記出発原料のうち、BaCO₃、SrCO₃、TiO₂ およびZrO₂ を所定量ずつ混合し、大気中において仮焼し、粉碎した。ここで、第1反応物は、GdおよびMgを含んでいないことに注目すべきである。

他方、BaおよびSiを含む第2反応物を得るため、出発原料のうち、BaCO₃ およびSiO₂ を、第1反応物98モルに対して、Baが0.4モルおよびSiが1.5モルとなるように混合し、大気中において仮焼し、粉碎した。

次に、第1反応物と第2反応物を混合するとともに、出発原料のうち、 Gd_2O_3 、 $MgCO_3$ および MnO を、それぞれ、第1反応物98モルに対して、 Gd が2モル、 Mg が2モルおよび Mn が0.2モルとなるように添加し、誘電体セラミック原料粉末とした。

5 (5) 試料3-5

試料3-4の場合と同様に、 $(Ba_{0.98}Sr_{0.02})(Ti_{0.98}Zr_{0.02})O_3$ で示される第1反応物を得た。

他方、 Ba 、 Gd および Si を含む第2反応物を得るため、出発原料のうち、 $BaCO_3$ 、 Gd_2O_3 、および SiO_2 を、それぞれ、第1反応物98モルに対して、 Ba が0.4モル、 Gd が2モルおよび Si が1.5モルとなるように混合し、大気中において仮焼し、粉碎した。

次に、第1反応物と第2反応物を混合するとともに、出発原料のうち、 $MgCO_3$ および MnO を、それぞれ、第1反応物98モルに対して、 Mg が2モルおよび Mn が0.2モルとなるように添加し、誘電体セラミック原料粉末とした。

その後、実験例1の場合と同様、積層セラミックコンデンサを作製し、同様の評価を行った。さらに、この実験例3では、耐湿負荷寿命試験を実施した。

耐湿負荷寿命試験は、36個の試料について、温度85℃および湿度85%において、電界強度が5kV/mmとなるように15Vの電圧を印加して、その絶縁抵抗の経時変化を求めようとしたものである。なお、耐湿負荷寿命として、各試料の絶縁抵抗値が200kΩ以下になったときの時間を寿命時間とし、その平均寿命時間を求めた。

以上の評価結果が表6に示されている。

表6

試料 番号	焼成温度 (°C)	比誘電率	F 特性	Y5V 特性	低電界で 容量が10% となる時間 (°C)	高温負荷 平均寿命 時間 (時間)	耐湿負荷 平均寿命 時間 (時間)	平均 結晶粒径 (μm)
3-1	1230	10800	規格内	規格内	45	25	20	1.5
3-2	1240	10300	規格内	規格内	40	20	13	1.3
* 3-3	1250	12000	規格内	規格内	50	2	1	3.5
* 3-4	1230	8500	規格内	規格内	18	28	15	1.0
* 3-5	1230	7900	規格内	規格内	7	35	22	0.8

表6において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外の試料を示している。

- この発明の範囲内にある試料3-1および3-2では、誘電体セラミック原料粉末の主成分としての第1反応物にGdおよびMgが固溶しているので、表6に示すように、優れた特性が得られ、特に、9000以上の比誘電率を示し、高温負荷寿命試験および耐湿負荷寿命試験において優れた結果を示していることに注目すべきである。

これに対して、この発明の範囲外にある試料3-3では、主成分に、Ma、MbおよびMcが含まれるように合成されたため、試料3-1および3-2に比べて、得られた誘電体セラミックの平均結晶粒径が大きくなり、また、高温負荷平均寿命時間および耐湿負荷平均寿命時間がともに短くなっている。

- また、この発明の範囲外にある試料3-4および3-5では、誘電体セラミック原料粉末の主成分であるBaTiO₃系複合酸化物において、Baの一部がGdに、また、Tiの一部がMgに置換されていないため、試料3-1および3-2に比べて、比誘電率が低く、9000未満の比誘電率となっている。

(実験例4)

- 誘電体セラミックの出発原料として、各々純度99.8%以上のBaCO₃、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、MgCO₃、CaCO₃、MnO、NiOおよびSiO₂の各粉末を準備するとともに、Re₂O₃として、Gd₂O₃、Nd₂O₃およびDy₂O₃の各粉末を準備した。

- 次に、(Ba_{0.965}Ca_{0.01}Re_{0.025})(Ti_{0.955}Zr_{0.01}Hf_{0.01}Mg_{0.025})O₃で示される第1反応物を得るため、上記出発原料の特定のを所定量混合し、大気中において仮焼し、粉碎した。ここで、表7に示すように、出発原料のRe₂O₃として、試料4-1ではGd₂O₃を用い、試料4-2ではNd₂O₃を用い、試料4-3ではDy₂O₃を用いた。

- 他方、Ma、MbおよびMcを含む第2反応物を得るため、上記出発原料のうち、BaCO₃、CaCO₃、MnO、NiO、SiO₂およびTiO₂を用い、これらを、上記第1反応物100モルに対して、Ba:Ca:Mn:Ni:Si:Tiが0.5:0.2:0.2:0.4:1.2:0.2のモル比となるように所定量混合し、大気中において仮焼し、粉碎した。

次に、第1反応物および第2反応物を混合し、誘電体セラミック原料粉末とした。

その後、実験例1の場合と同様、積層セラミックコンデンサを作製し、同様の評価を行った。この評価結果が表7に示されている。

表7

試料 番号	Re	焼成温度 (°C)	比誘電率	F 特性	Y5V 特性	低電界で 容量が10% となる時間 (°C)	高温負荷 平均寿命 時間 (時間)	平均 結晶粒径 (μm)
4-1	Gd	1230	10800	規格内	規格内	28	34	2.2
* 4-2	Nd	1210	12600	規格内	規格内	47	6	3.0
* 4-3	Dy	1250	7800	規格内	規格内	20	62	0.7

5

表7において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外の試料を示している。

この発明の範囲内にある試料4-1では、主成分としての第1反応物となるBaTiO₃系複合酸化物を構成するBaの一部を置換する希土類元素としてGdが選択されているので、表7に示すように、優れた特性が得られ、特に、9000以上の比誘電率を示し、

10 高温負荷寿命試験において優れた結果を示していることに注目すべきである。

これに対して、この発明の範囲外にある試料4-2では、主成分としての第1反応物となるBaTiO₃系複合酸化物を構成するBaの一部を置換する希土類元素としてNdが選択されているので、表7に示すように、試料4-1に比べて、高温負荷平均寿命時間が短い。

15 また、この発明の範囲外にある試料4-3では、主成分としての第1反応物となるBaTiO₃系複合酸化物を構成するBaの一部を置換する希土類元素としてDyが選択されているので、表7に示すように、比誘電率が9000未満となっている。

産業上の利用可能性

20 この発明に係る誘電体セラミックは、高温での信頼性が優れていることが要求される積層セラミックコンデンサに備える誘電体セラミック層を構成する材料として用いるのに適している。

請求の範囲

1. 一般式： $(Ba_{1-h-i-m}Ca_hSr_iGd_m)_k(Ti_{1-y-j-n}Zr_yHf_jMg_n)O_3$ で表わされ、かつ、 $0.995 \leq k \leq 1.015$ 、 $0 \leq h \leq 0.03$ 、 $0 \leq i \leq 0.03$ 、 $0.015 \leq m \leq 0.035$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq j < 0.05$ 、 $0 \leq (y+j) < 0.05$ 、および $0.015 \leq n \leq 0.035$ の各関係を満足する、Baの一部をGdで置換しかつTiの一部をMgで置換したチタン酸バリウム系複合酸化物からなる、主成分と、

Ma (Maは、Ba、SrおよびCaの少なくとも1種)、Mb (Mbは、MnおよびNiの少なくとも一方) およびMc (Mcは、SiまたはSiおよびTiの双方) を含むものであって、前記Maが前記主成分100モルに対して1.5モル未満 (ただし、0モルは含まない。)、前記Mbが前記主成分100モルに対して1.0モル未満 (ただし、0モルは含まない。)、前記Mcが前記主成分100モルに対して0.5モル以上かつ2.0モル以下それぞれ含んでいる、添加成分とを含む、誘電体セラミック。

2. 前記主成分100モルに対して、副成分として、 R_2O_3 (Rは、Gdを除くランタノイド元素、YおよびScの少なくとも1種) を0.5モル以下さらに含む、請求項1に記載の誘電体セラミック。

3. 前記主成分100モルに対して、 Al_2O_3 を1モル以下さらに含む、請求項1または2に記載の誘電体セラミック。

4. 一般式： $(Ba_{1-h-i-m}Ca_hSr_iGd_m)_k(Ti_{1-y-j-n}Zr_yHf_jMg_n)O_3$ で表わされ、かつ、 $0.995 \leq k \leq 1.015$ 、 $0 \leq h \leq 0.03$ 、 $0 \leq i \leq 0.03$ 、 $0.015 \leq m \leq 0.035$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq j < 0.05$ 、 $0 \leq (y+j) < 0.05$ 、および $0.015 \leq n \leq 0.035$ の各関係を満足する、Baの一部をGdで置換しかつTiの一部をMgで置換したチタン酸バリウム系複合酸化物からなる、反応物を得る、第1の工程と、

Ma (Maは、Ba、SrおよびCaの少なくとも1種)、Mb (Mbは、MnおよびNiの少なくとも一方) およびMc (Mcは、SiまたはSiおよびTiの双方) を用意

する、第2の工程と、

前記第1の工程で得られた前記反応物に、前記第2の工程で用意された、前記Ma、前記Mbおよび前記Mcを、前記Maが前記反応物100モルに対して1.5モル未満（ただし、0モルは含まない。）、前記Mbが前記反応物100モルに対して1.0モル未満（ただし、0モルは含まない。）、前記Mcが前記反応物100モルに対して0.5モル以上かつ2.0モル以下とそれぞれなるように混合する、第3の工程と、

前記第3の工程で得られた混合物を焼成する、第4の工程と
を備える、誘電体セラミックの製造方法。

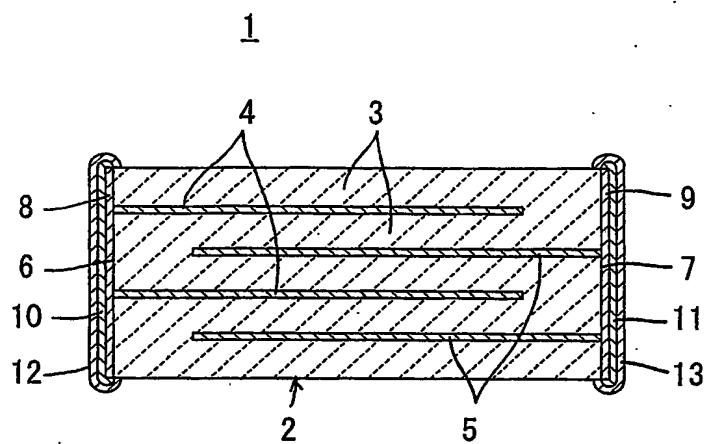
5. 前記第3の工程において、前記反応物100モルに対して、副成分として、 R_2O_3 （Rは、Gdを除くランタノイド元素、YおよびScの少なくとも1種）が0.5モル以下さらに混合される、請求項4に記載の誘電体セラミックの製造方法。

6. 前記第3の工程において、前記反応物100モルに対して、 Al_2O_3 が1モル以下さらに混合される、請求項4または5に記載の誘電体セラミックの製造方法。

7. 複数の積層された誘電体セラミック層および複数の前記誘電体セラミック層間の特定の界面に沿いかつ積層方向に重なり合った状態で形成された複数の内部電極を含む、積層体と、前記内部電極の特定のものに電気的に接続されるように前記積層体の外表面上に形成された外部電極とを備え、前記誘電体セラミック層は、請求項1ないし3のいずれかに記載の誘電体セラミックからなり、かつ、前記内部電極は、卑金属を主成分として含む、積層セラミックコンデンサ。

1 / 1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B35/468

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C04B35/468Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-39765 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0066] to [0067] & GB 2352446 A & DE 10035612 A1 & US 6380116 B1	1-7
A	JP 4-349168 A (TDK Corp.), 03 December, 1992 (03.12.92), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0026] to [0037] (Family: none)	1-7
A	JP 4-359811 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 14 December, 1992 (14.12.92), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0030] to [0033], [0087] to [0088] & EP 517213 A2 & US 5453409 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 April, 2004 (19.04.04)Date of mailing of the international search report
11 May, 2004 (11.05.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B 35/468

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B 35/468

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-39765 A (株式会社村田製作所) 2001.02.13, 請求項1-5, 段落0066-0067 &GB 2352446 A&DE 10035612 A1&US 6380116 B1	1-7
A	JP 4-349168 A (ティーディーケイ株式会社) 1992.12.03, 請求項1-3, 段落0026-0037 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 4-359811 A (太陽誘電株式会社) 1992.12.14, 請求項1-2, 段落0030-0033, 段落0087-0088 &EP 517213 A2&US 5453409 A	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.04.2004

国際調査報告の発送日

11.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4T

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791